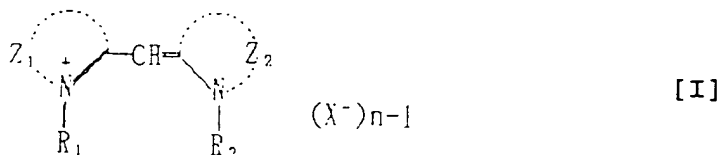


INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT
U.S. Appln. No.

In compliance with the concise explanation requirement under 37 C.F.R. § 1.98(a)(3) for foreign language document JP-A 5-173277, Applicant submits the following explanations:

JP-A-5-173277 relates to a silver halide color photographic material comprising a support having thereon at least one red sensitive layer containing a red-sensitive silver halide emulsion and a cyan coupler, at least one green sensitive layer containing a green sensitive silver halide emulsion and a magenta coupler, and at least one blue sensitive layer containing a blue sensitive silver halide emulsion and a yellow coupler, wherein at least one layer of the blue sensitive layers is a light-sensitive layer containing a compound represented by formula [I] and a monodispersed silver iodobromide emulsion having a twin plane:



wherein Z_1 and Z_2 each represents a atomic group necessary for forming a benzothiazol ring or a naphthothiazol ring;
 R_1 and R_2 , which may be substituted, each represents an alkyl group, provided that at least one of R_1 and R_2 represents a carboxyalkyl group;
 X^- represents an anion: n represents 1 or 2.

The submission of the listed documents is not intended as an admission that any such document constitutes prior art against the claims of the present application. Applicant does not waive any right to take any action that would be appropriate to antedate or otherwise remove any listed document as a competent reference against the claims of the present application.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860
MXB/aaa
Q64193

Date: May 1, 2001

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-173277

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 C 1/16
1/035
7/26
7/32

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 28 頁)

(21)出願番号 特願平3-343348

(22)出願日 平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000001270

ユニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 山下 一美

東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会
社内

(72)発明者 入江 康志

東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会
社内

(72)発明者 岩室 正雄

東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会
社内

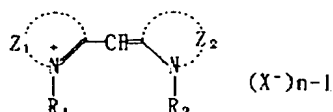
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 未撮影時又は撮影後も保存安定性に優れ、かつ、写真感度の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【構成】 支持体上に、赤感性ハロゲン化銀乳剤とシアンカプラーを含有する赤感光層、緑感性ハロゲン化銀乳剤とマゼンタカプラーを含有する緑感光層及び青感性ハロゲン化銀乳剤とイエローカプラーを含有する青感光層をそれぞれ少なくとも一層設けたハロゲン化銀カラー写真感光材料において、青感光層のうち少なくとも一つの感光層が下記一般式〔I〕で表される化合物と、双晶面を有し、かつ八面体である沃臭化銀単分散乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



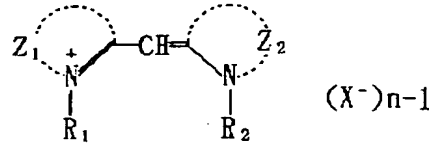
Z₁、Z₂:ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環形成原子群、R₁、R₂:アルキル基、R₁、R₂の少

J1017 U.S. PTO
09/845355
05/01/01

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、赤感性ハロゲン化銀乳剤とシアンカプラーを含有する赤感光層、緑感性ハロゲン化銀乳剤とマゼンタカプラーを含有する緑感光層及び青感性ハロゲン化銀乳剤とイエローカプラーを含有する青感光層をそれぞれ少なくとも一層設けたハロゲン化銀カラー*

一般式 [I]



【式中、Z₁及びZ₂は、各々ベンゾチアゾール環またはナフトチアゾール環を形成するのに必要な原子群を表す。R₁及びR₂は、各々置換されていてよいアルキル基を表し、R₁及びR₂の少なくとも一方はカルボキシアルキル基を表す。X⁻はアニオンを表し、nは1または2を表す。】

【請求項2】 前記、双晶面を有する沃臭化銀単分散乳剤が八面体であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

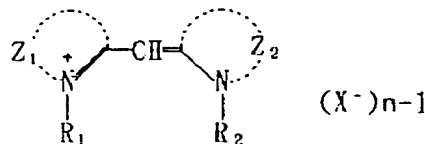
【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、更に詳しくは、保存性に優れ、かつ、写真感度の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【発明の背景】近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、感光材料と記すこともある）の分野では、高感度化、高画質化が常に不断の要請として追及されている。特に、カラーネガフィルムの分野においては、ISO感度400の感光材料の常用化等に伴い、より一層の高感度化・高画質化の要求がなされている。また、要求される内容も単に高感度化・高画質化のみならず、保存性改良・潜像保存性等多岐に亘っており実に多くの技術検討がなされている。

【0003】なかでも、一般アマチュア用カラー感光材料は、未撮影の状態で、あるいは撮影後も長時間カメラの中に保存されたり、現像せずに保管されたりする等温※40

一般式 [I]



【0008】式中、Z₁及びZ₂は、各々ベンゾチアゾール環またはナフトチアゾール環を形成するのに必要な原子群を表す。R₁及びR₂は、各々置換されていてよいアルキル基を表し、R₁及びR₂の少なくとも一方はカルボ

*一写真感光材料において、青感光層のうち少なくとも一つの感光層が下記一般式 [I] で表される化合物と、双晶面を有する沃臭化銀単分散乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

※度、湿度等に関して種々の条件で取り扱われるため、その経時保存安定性の改良は重要な課題となっている。

【0004】特に、感光性ハロゲン化銀として臭化銀または沃臭化銀を採用した場合は、経時保存での性能劣化が大きいことが問題とされている。これは増感色素あるいは、その他の添加剤のハロゲン化銀乳剤への脱吸着性に起因していると考えられ、各種の工夫がなされているが未だ十分に解決されていない状況である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、未撮影時又は撮影後も保存安定性に優れ、かつ、写真感度の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、上記発明の目的は、

(1) 支持体上に、赤感性ハロゲン化銀乳剤とシアンカプラーを含有する赤感光層、緑感性ハロゲン化銀乳剤とマゼンタカプラーを含有する緑感光層及び青感性ハロゲン化銀乳剤とイエローカプラーを含有する青感光層をそれぞれ少なくとも一層設けたハロゲン化銀カラー写真感光材料において、青感光層のうち少なくとも一つの感光層が下記一般式 [I] で表される化合物と、双晶面を有する沃臭化銀単分散乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料

【0007】

【化2】

キシアルキル基を表す。

【0009】X⁻はアニオンを表し、nは1または2を表す。

【0010】(2) 前記、双晶面を有する沃臭化銀単分

散乳剤が八面体であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成されることを見い出した。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】一般式〔I〕において、 Z_1 及び Z_2 で形成されるベンゾチアゾール環またはナフトチアゾール環のベンゼン環またはナフタレン環は置換されていてもよく、好ましい置換基としてハロゲン原子（例えば塩素、臭素、弗素原子）、アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ基）、アリール基（例えばフェニル基）等が挙げられる。 Z_1 及び Z_2 は好ましくはベンゾチアゾール環である。

【0013】 R_1 及び R_2 で表される置換されていてもよいアルキル基は、好ましくは炭素原子数1～4の未置換アルキル基もしくはカルボキシル基またはスルホ基で置換されたアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数

1～4のスルホアルキル基またはカルボキシアリル基である。

【0014】 R_1 、 R_2 は同じものでも異なってもよいが、いずれか一方がカルボキシアリル基であり、特に好ましくは一方がカルボキシアリル基、他方がスルホアルキル基の場合である。

【0015】 X^- で表されるアニオンとしては特に制限はないが、例えばハロゲンイオン（ Cl^- 、 Br^- 、 I^- ）等が挙げられる。

10 【0016】 R_1 または R_2 が分子内塩を形成する場合、 n は1である。

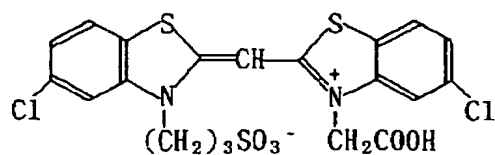
【0017】本発明に用いられる一般式〔I〕で示される増感色系の代表的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

【0018】

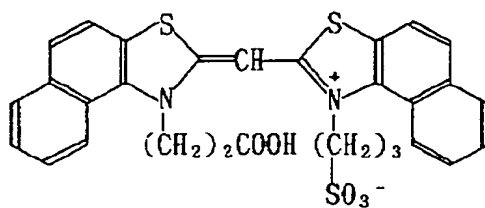
〔化3〕

5
[I - 1]

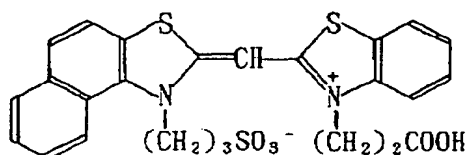
6



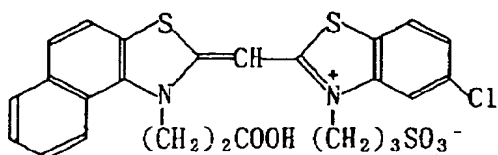
[I - 2]



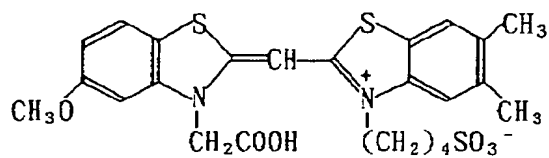
[I - 3]



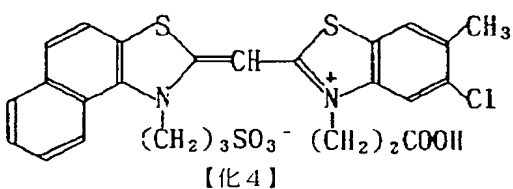
[I - 4]



[I - 5]



[I - 6]

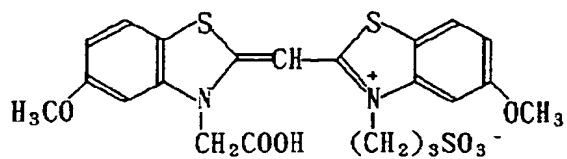


[0019]

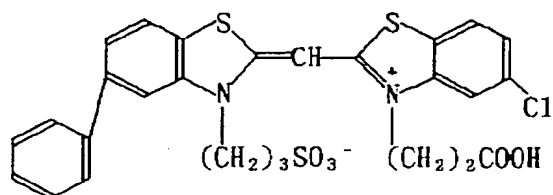
[化 4]

7
[I - 7]

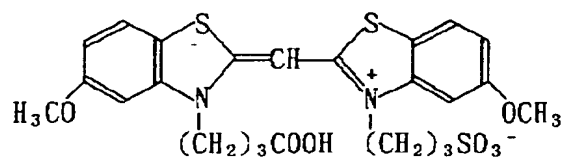
8



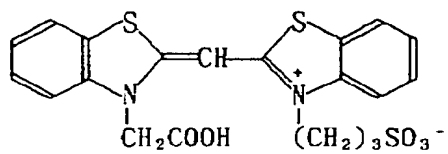
[I - 8]



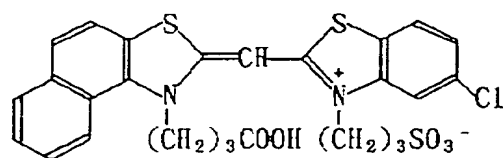
[I - 9]



[I - 10]



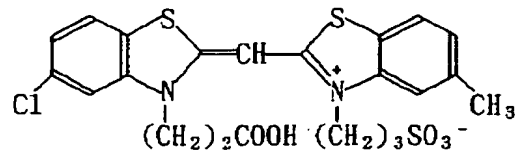
[I - 11]



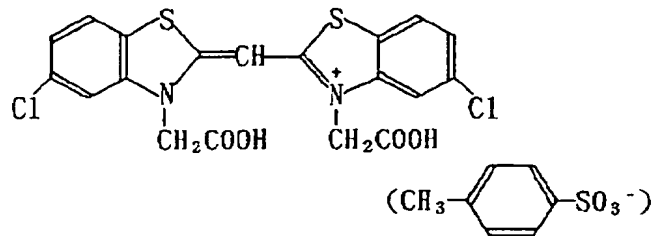
[0 0 2 0]

[化 5]

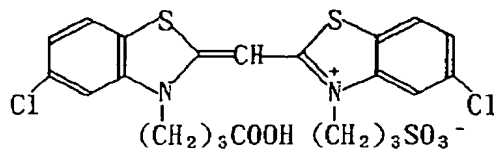
9
[I - 12]



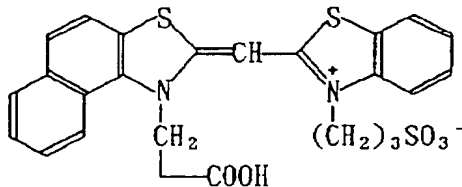
[I - 13]



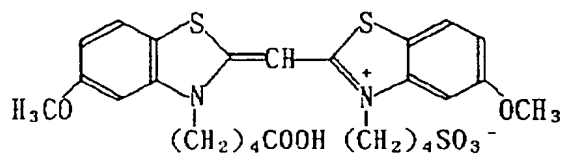
[I - 14]



[I - 15]



[I - 16]



【0021】一般式〔I〕で示される増感色素は個々には公知の化合物であって、例えば英国特許660,408号、米国特許3,149,105号あるいは特開昭50-4127号またはヘーマー著「ザ・ケミストリー・オブ・ヘテロサイクリック・コンパウンズ、18巻、ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ」（インターサイエンス・パブリッシャーズ、ニューヨーク、1964年）（F.M. Hamer: "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 18, The Cyanine Dyes and Related Compounds" Interscience Publishers, New York, 1964）第32〜76項を参照して容易に合成することができる。

【0022】一般式〔I〕で示される増感色素をハロゲン化銀乳剤に加える場合の添加量は、ハロゲン化銀1モ

ル当たり $3 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。

【0023】本発明の実施に際しての上記増感色素の乳剤への添加には、例えば当業界でよく知られた方法を用いることができる。

【0024】例えば、これらの増感色素は直接乳剤に分散することもできるし、水溶液としてあるいはピリジン、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトンなど（または以上の如き溶媒の混合物）の水可溶性溶媒に溶解し、ある場合には水にて希釈し、これらの溶液の形で乳剤への添加をすることができる。また、この溶解に超音波振動を用いることも有利で

ある。

【0025】また、一般式〔I〕で示される分光増感色素は1種のみで使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を使用する場合、それらは同時に添加されても、別々に添加されてもよい。別々に添加する場合には、その順序、時間、間隔は目的によって任意に決めることができる。また一般式〔I〕で示されるものの以外の増感色素との併用も妨げるものではない。

【0026】本発明のハロゲン化銀乳剤層に含有させる上記増感色素の添加時期はハロゲン化銀写真乳剤の製造工程中任意に選ばれる。例えば第1熟成が終わってから第2熟成が終了するまでに添加するのが一般的である。また上記の添加時期に増感色素を分割して添加することもできる。

【0027】次に感色性層を形成するハロゲン化銀乳剤について説明する。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の乳剤としては、単分散性ハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましく、より好ましくは主として双晶よりなる単分散性ハロゲン化銀粒子乳剤を挙げることができる。

【0028】単分散性ハロゲン化銀乳剤とは、平均粒径dを中心 $\pm 20\%$ の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀重量が全ハロゲン化銀重量の70%以上であるものを言い、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。

【0029】ここに平均粒径dは、粒径 d_i を有する粒子の頻度 n_i と d_i^3 の積 $n_i \times d_i^3$ が最大になるときの粒径 d_i と定義する。(有効数字3桁、最小桁数字は4捨5入する)ここでいう粒径とは、粒子の投影像を同面積の円像に換算したときの直径である。粒径は、例えば該粒子を電子顕微鏡で1万倍～5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子直径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる(測定粒子個数は無差別に1000個以上あることとする)。

【0030】本発明の特に好ましい高度の単分散乳剤は粒径標準偏差/平均粒径 $\times 100 =$ 分布の広さ(%)によって定義した分布の広さが20%以下のものであり、更に好ましくは15%以下のものである。

【0031】ここに粒径測定方法は前述の測定方法に従うものとし、平均粒径は算術平均とする。

【0032】 $\Sigma d_i n_i / \Sigma n_i$

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は平均沃化銀含有率が4～20モル%である沃臭化銀から成ることが好ましく、特に好ましくは5～15モル%である。

【0033】本発明のハロゲン化銀乳剤は、本発明の効果を損なわない範囲で塩化銀を含有してもよい。

【0034】本発明のハロゲン化銀乳剤は、立方体、十四面体、十八面体のような正常晶でもよく、平板状のような双晶であってもよい。又、これらの混合物であってもよい。平板状の双晶である場合、粒子の投影面積同等

円換算直径と粒子厚みの比が1～20のものが投影面積の60%以上であることが好ましく、更に1.2以上、8.0未満が好ましく、特に1.5以上5.0未満が好ましい。

【0035】単分散性の正常晶乳剤は、例えば特開昭59-177535号、同60-138538号、同59-52238号、同60-143331号、同60-35726号、同60-258536号及び同61-14636号公報等に開示された方法を参考にするることによって製造することができる。

【0036】単分散性の双晶乳剤は、例えば特開昭61-14636号公報に開示された球型種乳剤を成長させる方法を参考にするることによって得ることができる。成長に当たっては硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液をダブルジェット法により添加することが好ましい。又、沃度は沃化銀として系内に供給することもできる。添加速度は、新しい核が発生しないような速度で、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30～100%の範囲で添加することが好ましい。

【0037】本発明のハロゲン化銀乳剤は、粒子内部に高沃化銀含有率相を有するものである。高沃化銀含有率相の沃化銀含有率は、15～45モル%が好ましく、より好ましくは20～42モル%、特に好ましくは25～40モル%である。

【0038】本発明の粒子内部に高沃化銀含有率相を有するハロゲン化銀粒子は、高沃化銀含有率相を、それより沃化銀含有率が低い低沃化銀含有率相で被覆したものである。

【0039】最外相を形成する高沃化銀含有率相より低い沃化銀含有率相の平均沃化銀含有率は6モル%以下であることが好ましく、特に好ましくは0～4モル%である。又最外相と高沃化銀含有率相の間に沃化銀含有相(中間相)が存在してもよい。中間相の沃化銀含有率は10～22モル%が好ましく、特に好ましくは12～20モル%である。

【0040】最外相と中間相、中間相と内部の高沃化銀含有率相の間の沃化銀含有率は、それぞれ6モル%以上の差があることが好ましく、特に好ましくは、それぞれ10モル%以上の差があることである。

【0041】上記態様において、内部の高沃化銀含有率相の中心部、内部の高沃化銀含有率相と中間相の間、中間相と最外相との間に更に別のハロゲン化銀相が存在してもよい。

【0042】又、最外相の体積は粒子全体の4～70モル%がよく、10～50モル%が更に好ましい。高沃化銀含有率相の体積は、粒子全体の10～80%とするのが望ましく、20～50%、更には20～45%が望ましい。中間相の体積は、粒子全体の5～60%、更には20～55%がよい。

【0043】これらの相は、均一組成の単一相であつてもよいし、均一組成の複数相から成る、ステップ状に組成の変化する相群であつてもよいし、あるいは任意相の

中において連続的に組成の変化するような連続相であってもよい、これらの組合せでもよい。

【0044】本発明のハロゲン化銀乳剤の別の態様として、粒子内に局在した沃化銀が実質的に均一な相を形成するのでなく、沃化銀含有率が粒子中心から外側部に向けて連続的に変化する態様が挙げられる。この場合、沃化銀の含有率は粒子内の沃化銀含有率が最大であるポイントから粒子外側部に向けて単調に減少するものであることが好ましい。沃化銀含有率が最大ポイントにおける沃化銀含有率は、15~45モル%が好ましく、より好ましくは25~40モル%である。又、粒子表面相の沃化銀含有率は6モル%以下であることが好ましく、特に好ましくは0~4モル%の沃臭化銀である。

【0045】本発明のハロゲン化銀乳剤は本発明の効果を損わない範囲で他の乳剤と混合して用いることができる。

【0046】本発明のハロゲン化銀乳剤の製造方法において、2種以上のハロゲンを混有する主として単分散性の双晶より成るハロゲン化銀粒子(A)を調整するに当たり、(1)(A)に至る成長途中である単分散性のハロゲン化銀粒子(種粒子と呼ぶ)、(2)種粒子よりも溶解度積が小さいハロゲン化銀粒子(B)(AgX 微粒子と呼ぶ)、(3)AgX微粒子と共に種粒子上に混有結晶を析出するために供給される補給AgX 要素が必要である。本発明における単分散性の種粒子は、主として双晶より成るものである。

【0047】ここに主として双晶より成るとは、個数にして50%以上であることを言い、好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。

【0048】単分散性である双晶種粒子は、例えば特開昭61-6643号に記載があるように、多重双晶核粒子をハロゲン化銀溶剤の存在下に熟成し、球型の双晶種粒子とすることによって得ることができる。

【0049】すなわち、下記(イ)及び(ロ)の工程から成るものである。

【0050】(イ) 沃化銀含有率0~5モル%のハロゲン化銀沈澱生成の初期から1/2以上の期間、母液のpBrを2.0~-0.7に保つ核粒子生成工程。

【0051】(ロ) 該核粒子生成工程に続いて、母液にハロゲン化銀溶剤をハロゲン化銀1モル当たり 10^{-5} ~2.0モル含有し実質的に単分散性球形双晶であるハロゲン化銀種粒子を形成する種粒子形成工程。ここに母液とは、完成した写真乳剤に到るまでのハロゲン化銀乳剤の調合の場に供される液(ハロゲン化銀乳剤も含有される)である。

【0052】前記核粒子生成工程において形成されるハロゲン化銀粒子は、0~5モル%の沃化銀を含有する沃臭化銀から成る双晶粒子である。

【0053】本発明において、双晶核粒子は核粒子生成工程の初期の1/2以上の期間に亘り、保護コロイド水溶

液中の臭素イオン濃度を0.01~5モル/リットル即ちpBr=2.0~-0.7に保ち、好ましくは0.03~5モル/リットル(pBr=1.5~-0.7)に保ち、水溶性銀塩又は水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物を添加することにより得ることができる。

【0054】本発明における核粒子生成工程とは、保護コロイド液中に水溶性銀塩が添加開始された時点から、新しい結晶核が実質的に発生しなくなるまでの期間だけでなく、その後に粒子の成長期間を含んでもよく、種粒子形成工程以前の工程と定義される。

【0055】本発明において、核粒子のサイズ分布に制限はなく単分散でも多分散でもよい。ここで言う多分散とは、粒子の変動係数(前述の分布の広さと同義)が25%以上のものを言う。本発明の核粒子としては、少なくとも核粒子全体数に対して50%以上の双晶粒子を含むことが好ましく、70%以上含むことがより好ましく、90%以上であることが最も好ましい。

【0056】次に、核粒子生成工程で得られた核粒子をハロゲン化銀溶剤の存在下に熟成し、単分散性の球形粒子から成る種粒子を得る種粒子形成工程について説明する。

【0057】ハロゲン化銀溶剤存在下での熟成(以下、単に熟成と称す)は、大粒子と小粒子が共存する際、小粒子が溶解して大粒子が成長し、一般には粒子サイズ分布が広くなると考えられているオストワルド熟成とは異なると思われる。前記核粒子生成工程で得られた核粒子からの種粒子の熟成条件としては、0~5モル%の沃化銀含有率のハロゲン化銀を用いて双晶核粒子を生成させる前記核粒子生成工程を経た乳剤母液を、 10^{-5} ~2.0モル/銀モルのハロゲン化銀溶剤の存在下に熟成を進めることによって実質的に単分散性球形種粒子が得られる。実質的に単分散性とは、前に定義した分布の広さが25%未満であることを言う。

【0058】又、実質的に球形粒子とは、電子顕微鏡写真でハロゲン化銀粒子を観察した場合に、{111}面あるいは{100}面等の面が明らかに判別できない程度に丸みを帯びており、かつ粒子内の重心附近の1点に互いに直交する3次元軸を設定した場合、粒子平面像の縦、横及び高さ方向の最大粒子径Lと最小粒子径lとの比 $C=L/l$ が1.0~2.0、好ましくは1.0~1.5にある粒子を言う。

【0059】又、本発明において該球形粒子が全種粒子数の60%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは、その殆どを占めていることが好ましい。

【0060】本発明の種粒子形成工程で用いられるハロゲン化銀溶剤としては、(a)米国特許3,271,157号、同3,531,289号、同3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号及び特公昭58-30571号に記載された有機チオエーテル類、(b)特開昭53-82408号、同55-29829号及び同55-77737号等に記載されたチオ尿素誘導体、(c)特開昭

53-144319号に記載された、酸素又は硫黄原子と窒素原子で挟まれたチオカルボニル基を有するAgX溶剤、
 (d)特開昭54-100717号に記載されたイミダゾール類、
 (e)亜硫酸塩、(f)チオシアナート類、(g)アンモニア、
 (h)特開昭57-196228号に記載されたヒドロキシアルキルで置換したエチレンジアミン類、(i)特開昭57-202531号に記載された置換メルカプトテトラゾール類、 *

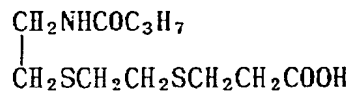
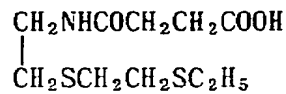
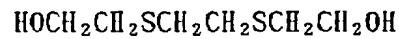
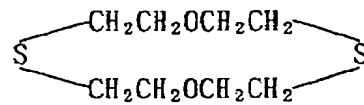
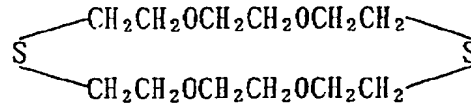
*(j)水溶性臭化物、(k)特開昭58-54333号に記載されたベンゾイミダゾール誘導体等が挙げられる。

【0061】次に、これら(a)~(k)のハロゲン化銀溶剤の具体例を挙げる。

【0062】

【化6】

(a)

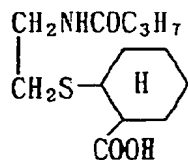


【0063】

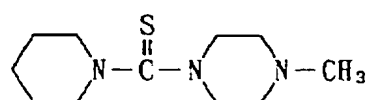
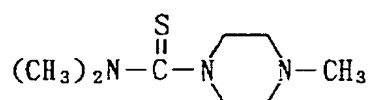
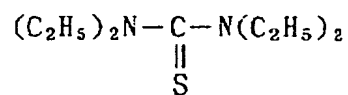
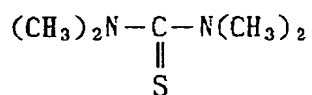
【化7】

17

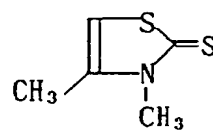
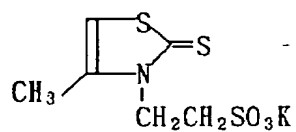
18



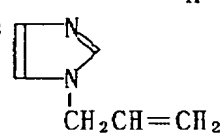
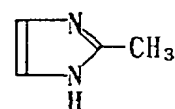
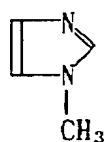
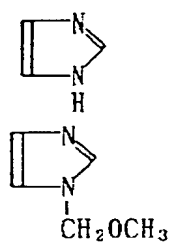
(b)



(c)



(d)



【0064】

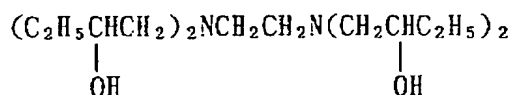
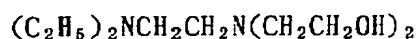
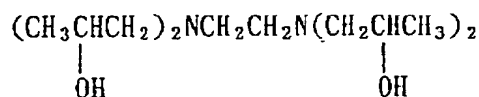
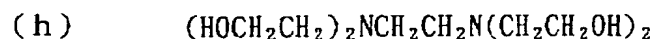
【化8】

19

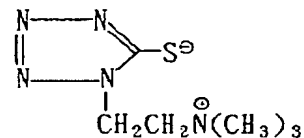
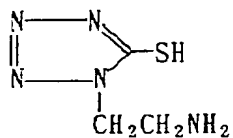
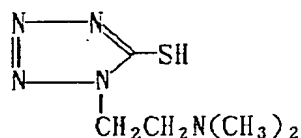
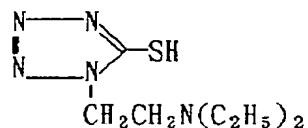
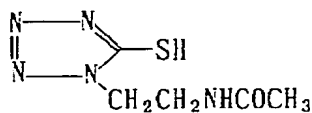
20



(f)

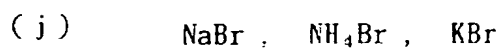


(i)

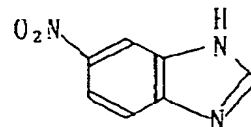
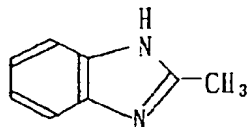
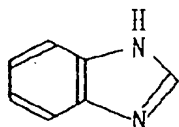


【0065】

* * 【化9】



(k)



【0066】これらの溶剤は2種以上組み合わせて用いることができる。好ましい溶剤としては、チオエーテル 50 類、チオシアナート類、チオ尿素類、アンモニア、臭化物が挙げられ、特に好ましくはアンモニアと臭化物の組

合せが挙げられる。

【0067】これらの溶剤は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-5} ～2モルの範囲で用いられる。

【0068】又、熟成時のpHとしては3～13、温度としては30～70℃が好ましく、特に好ましくはpH6～12、温度は35～50℃の範囲である。

【0069】本発明の好ましい実施態様の1例を示せば、pH10.8～11.2、温度35～45℃でアンモニア0.4～1.0モル/リットルと臭化カリウム0.03～0.5モル/リットルを組み合わせて用い、30秒～10分間熟成することにより好適な*10

*種粒子を含む乳剤が得られた。

【0070】本発明の種粒子形成工程の期間中に熟成を調整する目的で水溶性銀塩を加えても差し支えない。

【0071】種粒子よりも溶解度積の小さいハロゲン化銀粒子(B)と補給AgX要素は、ハロゲン化銀粒子(A)のハロゲン組成によって例えば表1のように選択される。

【0072】

【表1】

ハロゲン化銀粒子(A)	AgX微粒子	補 給 A g X 要 素
AgBrI	AgI	AgBr 微粒子又は可溶性銀塩と可溶性臭化物溶液
AgBrCl	AgBr	AgCl 微粒子又は可溶性銀塩と可溶性塩化物溶液
AgClI	AgI	AgCl 微粒子又は可溶性銀塩と可溶性塩化物溶液

【0073】AgX微粒子は、ハロゲン化銀粒子(A)を形成するハロゲン要素中、銀との塩がより溶解度が小さいハロゲン要素の少なくとも50%、より好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上を供給するものである。

【0074】本発明に係るハロゲン化銀乳剤の製造方法において、種粒子はAgX微粒子が補給AgX要素より先に親水性保護コロイドと共に母液として存在することが好ましく、この母液に対してAgX微粒子及び補給AgX要素は連続的に供給されるものである。

【0075】連続的な供給とは、AgX微粒子及び補給AgX要素の消失に応じてAgX微粒子及び補給AgX要素を追加する操作を含むものであり、添加は間欠あるいは多段的であるものをも含有する。

【0076】補給AgX要素は、可溶性の銀塩と可溶性ハロゲン化物塩であることが好ましく、可溶性銀塩は、例えば硝酸銀であり、可溶性臭化物は例えば臭化カリウム、臭化アンモニウムなどである。又、補給AgX要素は、AgX微粒子から供給されるハロゲン要素の一部を性能を損なわぬ範囲で含有してもよい。

【0077】微粒子AgX粒子は単分散であることが好ましい。又その平均粒径は必ずしも微細である必要はないが、平均粒径としては $0.7\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\sim 0.005\mu\text{m}$ である。種乳剤粒子をAgX微粒子及び補給AgX要素で成長させる工程は、新核の発生がなく、成長粒子にオストワルド熟成の発生のない最適な添加速度が選ばれる。尚、本発明においては、又、補給AgX要素調製にはアンモニア性硝酸銀を用いることが好ましい。

【0078】前記工程において、母液の温度は10～80℃、好ましくは20～75℃、pAg6～11、好ましくは7.5～10.5、pHは5～11、好ましくは5.5～10である。AgX乳剤の調製時(種乳剤の調製時も含む)にAgX粒子に対

して吸着性を有するゼラチン以外の物質を添加してもよい。このような吸着物質は、例えば増感色素、カブリ防止剤又は安定化剤として当業界で用いられる化合物又は重金属イオンが有用である。上記吸着性物質は特開昭62-7040号に具体例が記載されている。該吸着性物質の中でカブリ防止剤、安定化剤の少なくとも1種を種乳剤の調製時に添加せしめることが乳剤のカブリを減少せしめ、かつ経時安定性を向上せしめる点で好ましい。

【0079】カブリ防止剤、安定化剤の中でヘテロ環メルカプト化合物及び/又はアザインデン化合物が特に好ましい。より好ましいヘテロ環メルカプト化合物及びアザインデン化合物の具体例としては、特開昭63-41848号に詳細に記載されており、これを使用できる。

【0080】上記ヘテロ環メルカプト化合物、アザインデン化合物の添加量は限定的ではないが、AgX1モル当たり好ましくは $1\times 10^{-5}\sim 3\times 10^{-2}$ 、更に好ましくは $5\times 10^{-5}\sim 3\times 10^{-3}$ モルである。この量はAgX粒子の製造条件、AgX粒子の平均粒径及び上記化合物の種類により適宜選択されるものである。

【0081】所定の粒子条件を備え終った仕上り乳剤については、AgX粒子形成後公知の方法により脱塩される。脱塩の方法としては特願昭62-81373号、同63-9047号記載の種粒子としてのAgX粒子の脱塩で用いる凝集ゼラチン剤等を用いてもかまわないし、又ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いてもよく、又、多価アニオンよりなる無機類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸)を利用した凝析法を用いてもよい。

【0082】本発明において、ハロゲン化銀乳剤は、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤は、リサーチ・

ディスクロージャーNo. 17643, No. 18716及びNo. 308119
(それぞれ、以下RD17643, RD18716及びRD308119と略
す)に記載されている。

*【0083】以下に記載箇所を示す。
【0084】

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕	〔RD18716〕
化学増感剤	996 III—A項	23	648
分光増感剤	996 IV—A—A, B, C, D, E—J項	23～24	648～9
強色増感剤	996 IV—A—E, J項	23～24	648～9
カブリ防止剤	998 VI	24～25	649
安定剤	998 VI		

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記リサーチ 10※【0085】以下に関連する記載箇所を示す。

・ディスクロージャーに記載されている。

※【0086】

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕	〔RD18716〕
色濁り防止剤	1002 VII—I項	25	650
色素画像安定剤	1001 VII—J項	25	
増白剤	998 V	24	
紫外線吸収剤	1003 VIII—C, XIII C項	25～26	
光吸収剤	1003 VIII	25～26	
光散乱剤	1003 VIII—		
フィルタ染料	1003 VIII	25～26	
バインダー	1003 IX	26	651
スタチック防止剤	1006 XIII	27	650
硬膜剤	1004 X	26	651
可塑剤	1006 XII	27	650
潤滑剤	1006 XII	27	650
活性剤・塗布助剤	1005 XI	26～27	650
マット剤	1007 XVI		
現像剤(感材中に含有)	1011 XX B項		

本発明には種々のカプラーを使用することができ、その ★【0087】以下に関連する記載箇所を示す。

具体例は、上記リサーチ・ディスクロージャーに記載さ 【0088】

れている。

★30

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕
イエローカプラー	1001 VII—D項	VII C～G項
マゼンタカプラー	1001 VII—D項	VII C～G項
シアンカプラー	1001 VII—D項	VII C～G項
カラードカプラー	1002 VII—G項	VII G項
D I Rカプラー	1001 VII—F項	VII F項
B A Rカプラー	1002 VII—F項	
その他の有用残基		
放出カプラー	1001 VII—F項	
アルカリ可溶カプラー	1001 VII—E項	

なお、本発明に用いられるカプラーは赤色感光性層はシ
アンカプラーを含有しシアンカプラーとしては、ナフト
ール系カプラー及びフェノール系カプラーを好ましく用
いることができる。

【0089】緑色感光性層はマゼンダカプラーを含有す
るが、マゼンダカプラーとしては、公知の5-ピラゾロ
ン系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプ
ラー、ピラゾロトリアゾール系カプラー、開鎖アシルアセ
トニトリル系カプラーを好ましく用いることができる。

【0090】青色感光性層はイエローカプラーを含有

し、イエローカプラーとしては例えば、アシルアセトア
ニリド系カプラーを好ましく用いることができ、これら
のうちベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセ
トアニリド系化合物が好適である。

【0091】本発明の感光材料は前述RD17643の28～29
頁、RD18716の647頁及びRD308119のXVIIに記載された通
常の方法によって現像処理することができる。

【0092】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本
発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0093】以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1m²当たりのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀及びコロイド銀は、銀に換算して示した。更に増感色素はモル/銀1モルで示した。

*【0094】実施例1

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真感光材料試料101を作成した。

*【0095】

試料101

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.16
UV吸収剤 (UV-1)	0.20
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.16
ゼラチン	1.23

第2層：中間層

化合物 (SC-1)	0.15
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.17
ゼラチン	1.27

第3層：低感度赤感性層

沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.38 μ m、沃化銀銀含有率8.0モル%)	0.21
沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.27 μ m、沃化銀銀含有率2.0モル%)	0.50
増感色素 (SD-1)	2.8×10^{-5}
増感色素 (SD-2)	1.9×10^{-4}
増感色素 (SD-3)	1.9×10^{-4}
増感色素 (SD-4)	1.0×10^{-4}
シアンカプラー (C-1)	0.48
シアンカプラー (C-2)	0.14
カラードシアンカプラー (CC-1)	0.021
D I R化合物 (D-1)	0.020
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.53
ゼラチン	1.30

第4層：中感度赤感性層

沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.52 μ m、沃化銀銀含有率8.0モル%)	0.62
沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.38 μ m、沃化銀銀含有率8.0モル%)	0.27
増感色素 (SD-1)	2.3×10^{-4}
増感色素 (SD-2)	1.2×10^{-4}
増感色素 (SD-3)	1.6×10^{-5}
増感色素 (SD-4)	1.2×10^{-4}
シアンカプラー (C-1)	0.15
シアンカプラー (C-2)	0.18
カラードシアンカプラー (CC-1)	0.030
D I R化合物 (D-1)	0.013
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.30
ゼラチン	0.93

第5層：高感度赤感性層

沃臭化銀乳剤 (平均粒径1.00 μ m、沃化銀銀含有率8.0モル%)	1.27
増感色素 (SD-1)	1.3×10^{-4}
増感色素 (SD-2)	1.3×10^{-4}
増感色素 (SD-3)	1.6×10^{-4}
シアンカプラー (C-2)	0.12
カラードシアンカプラー (CC-1)	0.013
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.14
ゼラチン	0.91

27	28
第6層：中間層	
化合物 (SC-1)	0.09
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.11
ゼラチン	0.80
第7層：低感度緑感性層	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.38\mu\text{m}$ 、沃化銀銀含有率8.0モル%)	0.20
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.27\mu\text{m}$ 、沃化銀銀含有率2.0モル%)	0.61
増感色素 (SD-4)	7.4×10
増感色素 (SD-5)	6.6×10^{-4}
マゼンタカプラー (M-1)	0.18
マゼンタカプラー (M-2)	0.44
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.12
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.75
ゼラチン	1.95
第8層：中感度緑感性層	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.27\mu\text{m}$ 、沃化銀銀含有率2.0モル%)	0.87
増感色素 (SD-6)	2.4×10^{-4}
増感色素 (SD-7)	2.4×10^{-4}
マゼンタカプラー (M-1)	0.058
マゼンタカプラー (M-2)	0.13
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.070
D I R 化合物 (D-2)	0.025
D I R 化合物 (D-3)	0.002
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.50
ゼラチン	1.00
第9層：高感度緑感性層	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $1.00\mu\text{m}$ 、沃化銀銀含有率8.0モル%)	1.27
増感色素 (SD-6)	1.4×10^{-4}
増感色素 (SD-7)	1.4×10^{-4}
マゼンタカプラー (M-2)	0.084
マゼンタカプラー (M-3)	0.064
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.012
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.27
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.12
ゼラチン	1.0
第10層：イエローフィルター層	
黄色コロイド銀	0.08
色汚染防止剤 (SC-2)	0.15
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.20
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.19
ゼラチン	1.10
第11層：中間層	
ゼラチン	0.60
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.20
第12層：低感度青感性層	
沃臭化銀乳剤 Em-1 (平均粒径 $1.00\mu\text{m}$ 、沃化銀銀含有率8.0モル%)	0.22
沃臭化銀乳剤 Em-2 (平均粒径 $0.27\mu\text{m}$ 、沃化銀銀含有率2.0モル%)	0.03

29	30
増感色素(SD-8)	4.9×10^{-4}
イエローカプラー(Y-1)	0.75
D I R化合物(D-1)	0.010
高沸点溶媒(Oil-2)	0.16
ゼラチン	1.25
第13層：低感度青感性層	
沃臭化銀乳剤Em-3 (平均粒径 $0.59 \mu\text{m}$ 、沃化銀含有率8.0モル%)	
	0.13
増感色素(SD-8)	1.6×10^{-4}
増感色素(SD-9)	7.2×10^{-5}
イエローカプラー(Y-1)	0.10
D I R化合物(D-1)	0.010
高沸点溶媒(Oil-2)	0.046
ゼラチン	0.47
第14層：第1保護層	
沃臭化銀乳剤Em-4 (平均粒径 $1.00 \mu\text{m}$ 、沃化銀含有率8.0モル%)	
	0.85
増感色素(SD-8)	7.3×10^{-5}
増感色素(SD-9)	2.8×10^{-5}
イエローカプラー(Y-1)	0.11
高沸点溶媒(Oil-2)	0.046
ゼラチン	0.80
第15層：第1保護層	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ 、沃化銀含有率1.0モル%)	
	0.4
紫外線吸収剤(UV-1)	0.065
紫外線吸収剤(UV-2)	0.10
高沸点溶媒(Oil-1)	0.07
高沸点溶媒(Oil-3)	0.07
ホルマリンスカベンジャー(HS-1)	0.40
ゼラチン	1.31
第16層：第2保護層	
アルカリ可溶性マツト剤 (平均粒径 $2 \mu\text{m}$)	
	0.15
ポリメチルメタクリレート (平均粒径 $3 \mu\text{m}$)	
	0.04
滑り剤(WAX-1)	
	0.04
ゼラチン	
	0.55

上記組成物の他に、塗布助剤Su-1、分散助剤Su-2、粘度調整剤、硬膜剤H-1、H-2、安定剤ST-1、カブリ防止剤AF-1、重量平均分子量10,000及び重量平均分子量、1,100,000の2種のAF-2、及び防腐剤DI-1を添加した。DI-1の添加量は $9.4\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

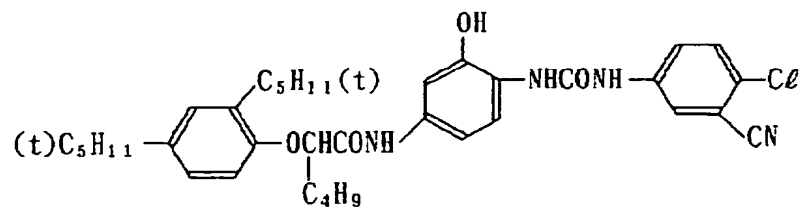
【0096】尚、第12層、13層、14層に用いたEM-1

～EM-4はいずれも内部高沃度型コアシェル構造の十四面体単分散正常晶乳剤であり、最適の金、イオウ増感が施されている。

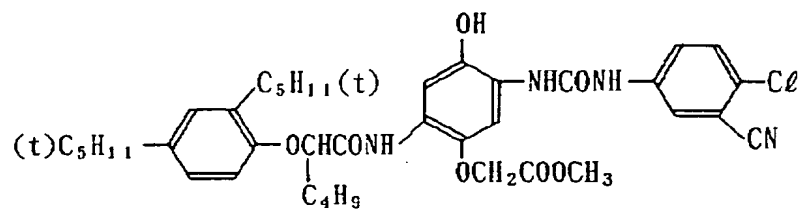
【0097】上記試料に用いた化合物の構造を以下に示す。

【0098】

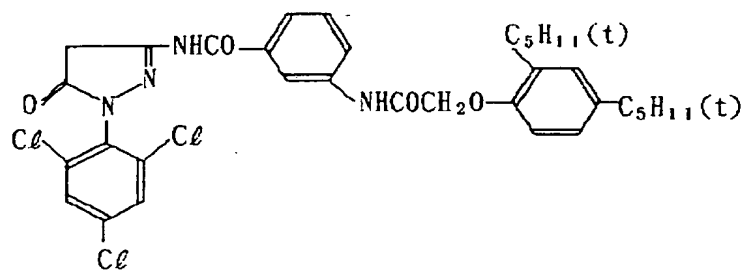
【化10】

³¹
C-1


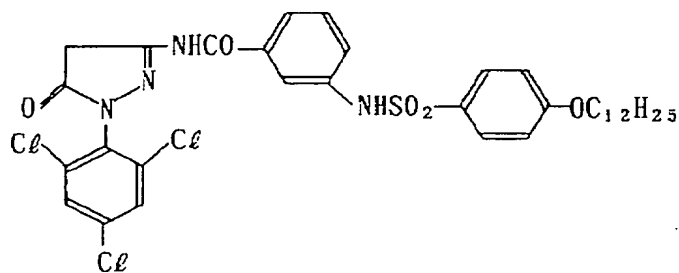
C-2



M-1



M-2

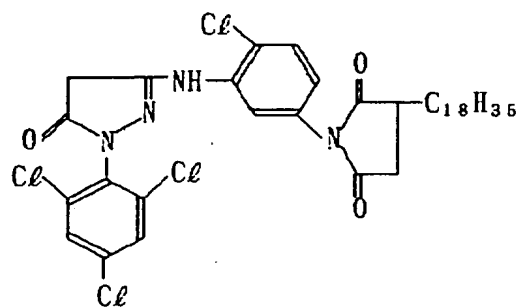


【0099】

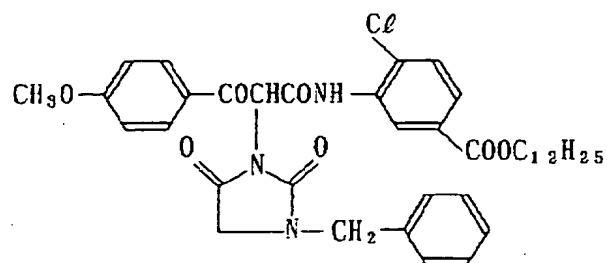
【化11】

33
M - 3

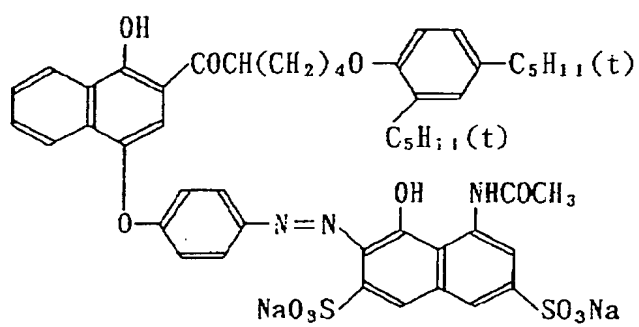
34



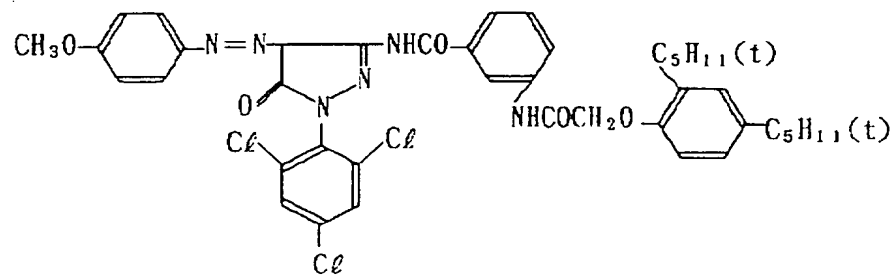
Y - 1



C C - 1



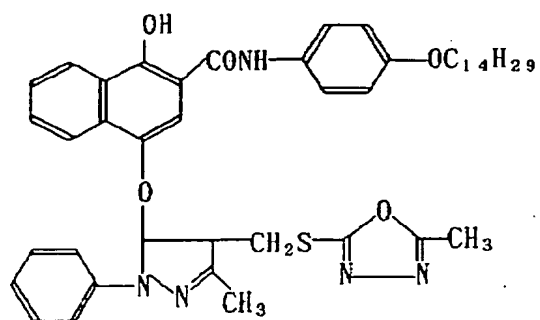
C M - 1



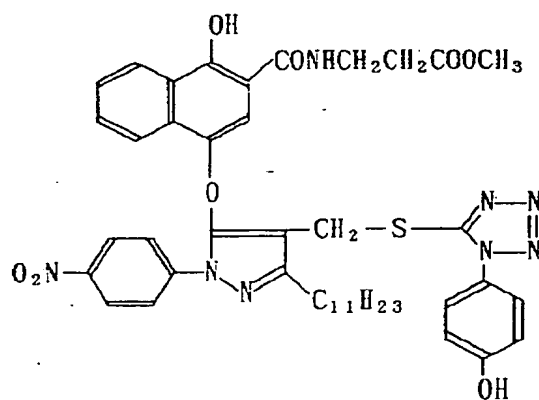
[0100]

[化12]

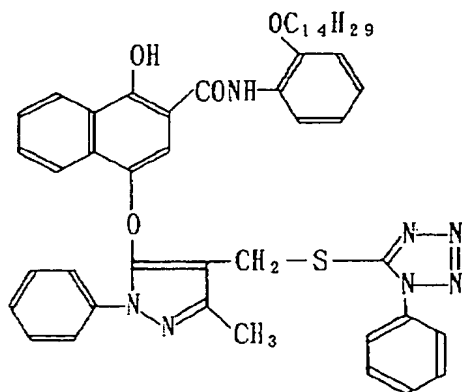
D - 1



D - 2



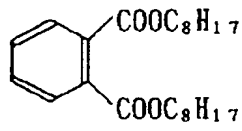
D - 3



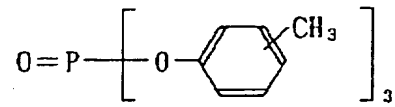
【0101】

【化13】

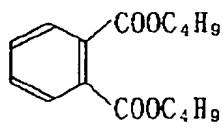
³⁷
O i l - 1



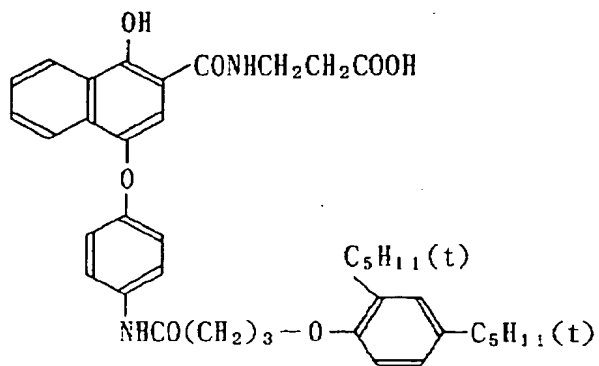
O i l - 2



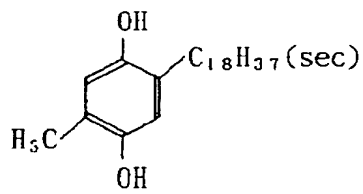
O i l - 3



S C - 1



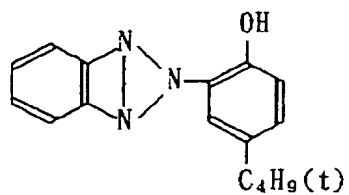
S.C - 2



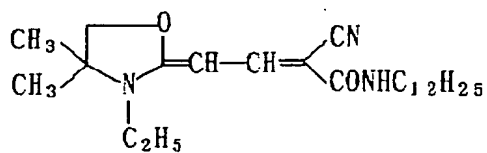
[0102]

【化14】

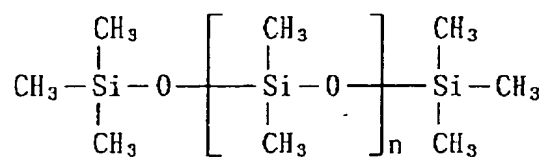
39
U V - 1



U V - 2

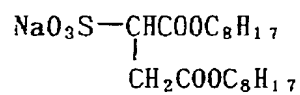


W A X - 1

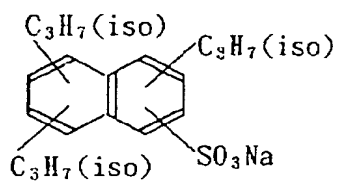


重量平均分子量 MW : 3,000

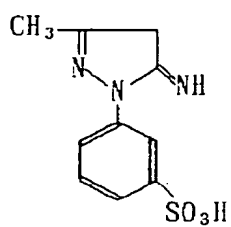
S u - 1



S u - 2



H S - 1

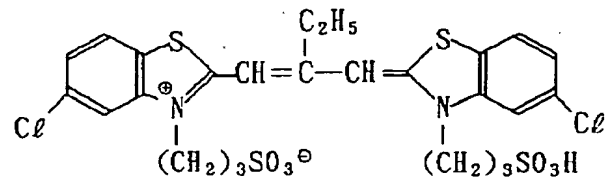


[0103]

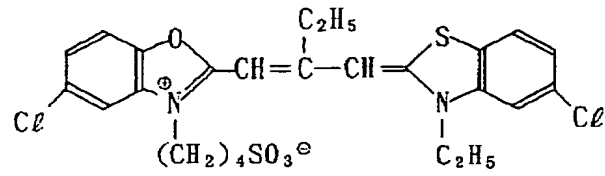
[化15]

41
S D - 1

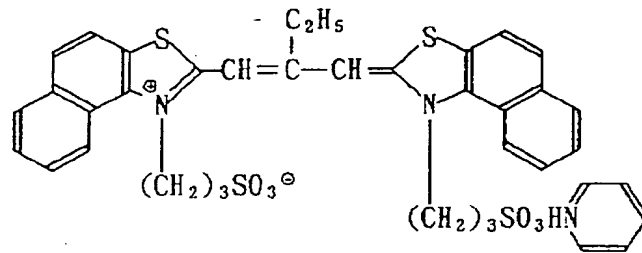
42



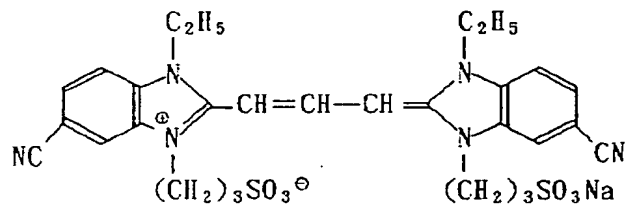
S D - 2



S D - 3



S D - 4

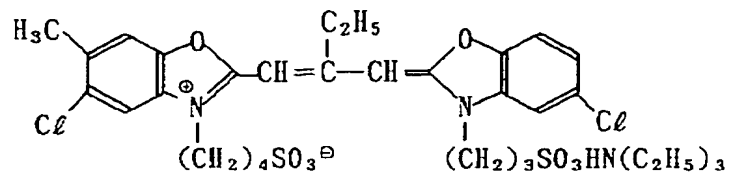


[0104]

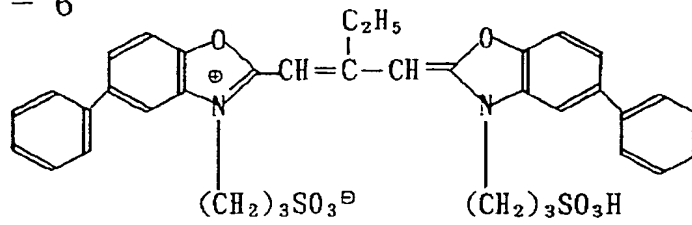
[化16]

43
S D - 5

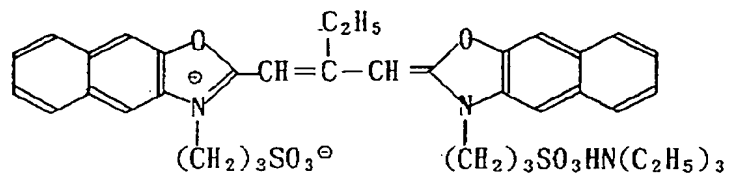
44



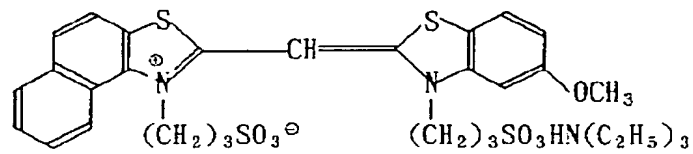
S D - 6



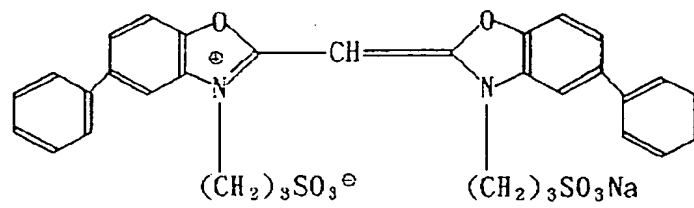
S D - 7



S D - 8

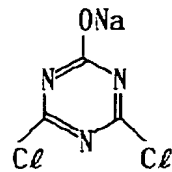


S D - 9



[0105]

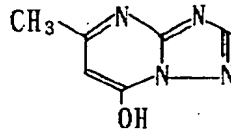
[化17]

45
H-1

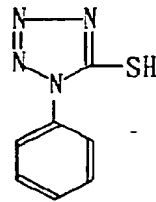
H-2



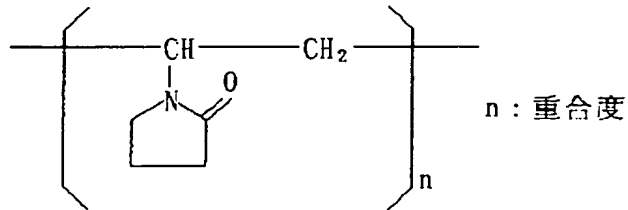
S T - 1



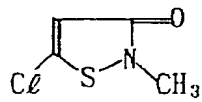
A F - 1



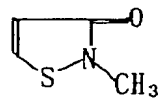
A F - 2



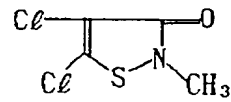
D I - 1 (下記3成分の混合物)



(成分A)



(成分B)



(成分C)

成分A : 成分B : 成分C = 50 : 46 : 4 (モル比)

【0106】次に、試料101の第4層のEM-14のかわりに後記のEM-Aを用い、第14層のSD-8のかわりに本発明の化合物I-1を用いそれぞれを組み合わせる表*
 * 2に示すように試料102~104を作成した。
 【0107】
 【表2】

試料No.	第14層乳剤	第14層の増感色素
101	EM-4	SD-8 / SD-9
102	EM-4	I-1 / SD-9
103	EM-A	SD-8 / SD-9
104	EM-A	I-1 / SD-9

【0108】乳剤EM-Aの調製法は次の通りである。 ※法によって、単分散性の球形種乳剤を調製した。

【0109】〔球形種乳剤T-1の調製〕以下に示す方※ 【0110】

A液

47	48
オセインゼラチン	80g
臭化カリウム	47.4g
ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシジ	
こはく酸エステルナトリウム塩10%メタノール溶液	20cc.
水で	8.0リットル
<u>B液</u>	
硝酸銀	1.2kg
水で	1.6リットル
<u>C液</u>	
オセインゼラチン	32.3g
臭化カリウム	840g
水で	1.6リットル
<u>D液</u>	
アンモニア水	470cc.

40℃で激しく攪拌したA液に、B液とC液をダブルジェット法により11分間で添加し、核の生成を行なった。この間、pBrは1.60に保った。

【0111】その後、12分間かけて、温度を30℃に下げ、さらに18分間熟成を行なった。さらに、D液を1分間で添加し、引き続き5分間の熟成を行なった。熟成時のKBr濃度は0.07mol/リットル、アンモニア濃度は0.63mol/リットルであった。

*【0112】熟成終了後、pHを6.0に調整し、常法に従って脱塩を行なった。この種乳剤粒子を電子顕微鏡観察したところ、互いに平行な2枚の双晶面を有する、平均粒径0.30μmの球形乳剤であった。

【0113】〔乳剤EM-Aの調製〕以下に示す7種類の溶液を用いて、本発明に係わる八面体双晶単分散乳剤EM-1を調製した。

*【0114】

(溶液A)

オセインゼラチン	268.2g
蒸留水	4.0リットル
ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシジ	
こはく酸エステルナトリウム塩10%メタノール溶液	1.5cc.
種乳剤(T-1)	0.286モル
28重量%アンモニア水溶液	528.0cc.
56重量%酢酸水溶液	795.0cc.
0.001モルの沃素を含むメタノール溶液	50.0cc.
蒸留水で5390.0cc.にする	

(溶液B) 3.5Nアンモニア性硝酸銀水溶液(但し、硝酸アンモニウムによってpHを9.0に調整した。)

※(溶液C) 4.0重量%のゼラチンを含む3.5N臭化カリウム水溶液

(溶液D)

3wt%のゼチタンと、沃化銀粒子(平均粒径0.05μm)

から成る微粒子乳剤

2.39モル

調製法を以下に示す。

★間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.

【0115】0.06モルの沃化カリウムを含む6.0重量%のゼラチン溶液5000cc.に、7.06モルの硝酸銀と、7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液各々2000cc.を、10分

0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。

★【0116】

(溶液E)

溶液Dで記述した沃化銀微粒子乳剤と同様にして調製された、

1モル%の沃化銀を含有する沃臭化銀粒子(平均粒径0.04μm)から

成る微粒子乳剤

6.24モル

但し、微粒子形成中の温度は30℃に制御した。

加した後、引き続いて溶液Eを12分を要して単独に定速添加し、種結晶を1.0μm(球換算粒径)まで成長させた。

【0117】(溶液F) 臭化カリウム1.75N水溶液

(溶液G) 56重量%酢酸水溶液

反応容器内で70℃に保った溶液Aに、溶液B、溶液C及び溶液Dを同時混合法によって163分の時間を要して添

【0118】ここで、溶液B及び溶液Cの添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化

させ、成長している種結晶以外の小粒子の発生及びオストワルド熟成により多分散化しないように適切な添加速度で添加した。溶液D即ち沃化銀微粒子乳剤の供給は、アンモニア性硝酸銀水溶液との速度比（モル比）を表3に示すように粒径（添加時間）に対して変化させること*

*によって、多重構造を有するコア／シェル型ハロゲン化銀乳剤を作成した。

【0119】

【表3】

	添加時間（分）	粒径（ μm ）	溶液D流量比	pH	pAg
コ ア 部	0.0	0.300	10.3	7.2	7.8
	23.1	0.423	10.3	7.2	7.8
	38.1	0.489	10.3	7.2	7.8
	50.1	0.533	30.0	7.2	7.8
	82.6	0.654	30.0	7.2	7.8
シ ェ ル 部	82.6	0.654	30.0	6.5	9.4
	112.7	0.704	10.3	6.5	9.4
	122.0	0.721	10.3	6.5	9.4
	141.6	0.780	7.7	6.5	9.4
	141.6	0.780	0.0	6.5	9.4
	163.0	0.792	0.0	6.5	9.7

【0120】また、溶液F、Gを用いることによって、結晶成長中のpAg、pHを表3に示すように制御した。なお、pAg、pHの測定は、常法に従い硫化銀電極及びガラス電極を用いて行なった。

【0121】粒子形成後に、特願平3-41314号に記載の方法に従い脱塩処理を施し、その後ゼラチンを加え再分散し、40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

【0122】得られた乳剤粒子の走査型電子顕微鏡写真から、平均粒径1.0 μm （球換算粒径）、分布の広がりが10.3%の八面体双晶単分散乳剤であることが確認された。

【0123】前記のようにして得られた感光材料試料101～104の各々を白色光を用いてウェッジ露光した後下記※

※の処理工程を行った。

【0124】

処理工程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現像	3分15秒	38 \pm 0.3℃	780cc.
漂 白	45秒	38 \pm 2.0℃	150cc.
定 着	1分30秒	38 \pm 2.0℃	830cc.
安 定	60秒	38 \pm 5.0℃	830cc.
乾 燥	1分	55 \pm 5.0℃	—

*補充量は感光材料1 m^2 当たりの値である。

【0125】発色現像液、漂白液、定着液、安定液及びその補充液は、以下のものを使用した。

【0126】

発色現像液

水	800cc.
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシルエチル)アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは20%硫酸 50 を用いてpH10.06に調整する。

【0127】

発色現像補充液

水	800cc.
炭酸カリウム	35g
炭酸水素ナトリウム	3g
亜硫酸カリウム	5g
臭化ナトリウム	0.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノ-メチル-N-エチル-N-	
(β-ヒドロキシルエチル) アニリン硫酸塩	6.3g
水酸化カリウム	2g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは20%を用いてpH10.18に調整する。 * 【0128】

漂白液

水	700cc.
1,3ジアミノプロパン四酢酸鉄(III) アンモニウム	125g
エチレンジアミン四酢酸	2g
硝酸ナトリウム	40g
臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	40g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水または氷酢酸を用いてpH4.4に調整する。 ※ 【0129】

漂白補充液

水	700cc.
1,3ジアミノプロパン四酢酸鉄(III) アンモニウム	175g
エチレンジアミン四酢酸	2g
硝酸ナトリウム	50g
臭化アンモニウム	200g
氷酢酸	56g

アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.4に調整後水を加えて1リットルとする。 ★ 【0130】

定着液

水	800cc.
チオシアン酸アンモニウム	120g
チオ硫酸アンモニウム	150g
亜硫酸ナトリウム	15g
エチレンジアミン四酢酸	2g

アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH6.2に調整後水を加えて1リットルとする。 ☆ 【0131】

定着補充液

水	800cc.
チオシアン酸アンモニウム	150g
チオ硫酸アンモニウム	180g
亜硫酸ナトリウム	20g
エチレンジアミン四酢酸	2g

アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH6.5に調整後水を加えて1リットルとする。 ◆ 【0132】

安定液及び安定補充液

水	900cc.
---	--------

53

54

P-オクチルフェニル-ポリオキシエチレンエーテル (n=10)	2.0g
ジメチロール尿素	0.5g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2g
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1g
シロキサン (UCC製L-77)	0.1g
アンモニア水	0.5cc.

水を加えて1リットルとした後、アンモニア水又は50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。

【0133】上記現像処理の結果、得られたイエロー色素画像に関して感度の評価を行なった。感度は、特性曲線上でカブリ+0.3の濃度を与えるのに必要な露光量(真数値)の逆数から求め、試料101の感度を100として相対値で示した。この値が大きい程感度が速く好ましいことを表す。

【0134】次に各試料を40℃相対湿度80%の条件で5日間放置して強制劣化による保存性テストを行い、同様*

*の現像処理を行った。それぞれ強制劣化処理を行なわない未テスト試料の感度を100とした時の対称値で示した。

【0135】更に、各試料に同様の露光を与えた後、30℃相対湿度55%の条件で30日間放置して潜像安定性テストを行い、未テスト試料と同様の現像処理を行った。

【0136】生保存性テストと同様に相対値で示した。

【0137】これらの結果をまとめて表4に示した。

【0138】

【表4】

試料	相対感度	生保存性テスト	潜像保存性テスト	備考
101	100	74	78	比較
102	110	84	82	比較
103	120	86	88	比較
104	140	96	94	本発明

【0139】表4から、本発明の試料104は高感度であり、かつ生試料保存性及び潜像保存性とも比較試料101～103にくらべ、著しく優れていることが明らかである。

【0140】実施例2

実施例1の試料-104において、第12層、13層及び、14層に使用した化合物I-1のかわりに等モルのI-4、I-7及びI-8を使用して試料201、202及び203を作成し、実施例1と同様の評価を行った結果本発明の効果が得られた。

【0141】実施例3

実施例1のEM-Aのかわりに、特開平3-142440実施例に示される単分散双晶乳剤Em-1、Em-2、Em-3を等モル量用いる以外は同様にして試料-301、302、303を作成し、実施例1と同様の評価を行なったところ

本発明の効果が見られた。

【0142】実施例4

実施例1の試料-104の第12層、13層のEM-1、EM-2、EM-3のかわりに、EM-Aの調製方法を変更して平均粒径、沃化銀含有率は同じになるようにして作成したEM-B、EM-C、EM-D（いずれも八面体形状の単分散双晶乳剤）を用い、第12層、13層のSD-8のかわりに等モル量のI-1を用いて試料401を作成した。実施例1と同様の評価を行なったところ、本発明の効果が得られた。

【0143】

【発明の効果】以上のように、本発明により、未撮影時も又撮影後も経時保存安定性に優れ、かつ、写真感度の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られた。